Neue Untersuchungen
zur
Frage der Zinnlösung
in Konservenbüchsen.

(Einfluss der Viscosität, des Zuckergehaltes und einer deckenden Fettschicht.)

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen Medizinischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Isidor Lilienstein

aus

Grävenwiesbach (Hessen-Nassau).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg
Buchdruckerei Franz Staudenraus
1906.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät
der Universität Würzburg.

Referent:
Herr Prof. Dr. K. B. Lehmann.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507204_0149

I. Teil.

Einfluss der Viscosität und des Zuckergehaltes auf die Zinnlösung bei Sauerstoffzutritt.

1. Einleitung.

Soeben hat Herr Glaser in seiner Dissertation in Fortsetzung früherer Studien der Herren Walther, Schüller und Müller über Zinnlösung im hygienischen Institut in Würzburg die Frage bearbeitet, wie sich die Lösung des Zinns in geöffneten, gefüllten Konservenbüchsen verhalte.

Da nach den erstgenannten Arbeiten zu einer Auflösung von Zinn freier oder gebundener, leicht abgebbarer Sauerstoff nötig ist, so war zu erwarten dass aus geöffneten Büchsen ziemlich leicht Zinn in Lösung gehen würde, vorausgesetzt, dass der Büchseninhalt sauer sei. Für Büchsen mit alkalischem Inhalt schien es immerhin wahrscheinlich, dass beim Offenstehen ebenfalls eine deutliche Lösung von Zinn zu beobachten sein würde. Hatten doch die Versuche der Herren Walther, Müller und Schüller im

hygienischen Institut in Würzburg ergeben, dass aus offenen Büchsen mit saurem Inhalt oder aus Gefässen mit eingehängtem Zinnblech und ungehindertem Luftzutritt das Zinn etwa proportional der Zeit und der Konzentration der Säure in Lösung geht.

Bei der Anstellung von Versuchen mit sauren Konserven in geöffneten Büchsen hat sich nun bei Glaser ergeben, dass Heringe in Weinsauce in zwei Versuchen ihren mässigen Zinngehalt nach 8 und 14 tägigem Stehen in offener Büchse nur sehr unwesentlich steigerten. Stark saurer Johannisbeersaft erhöhte ebenfalls beim Stehen in geöffneten Konservenbüchsen seinen Zinngehalt nur wenig. Eine Erklärung dieses auffallenden Verhaltens wurde für die Johannisbeeren leicht darin gefunden, dass die Büchse sich als gut lackiert erwies, ein Umstand, der wie frühere Versuche des Instituts gezeigt haben, einen mächtig schützenden Einfluss auf das Zinn ausübt. Aber auch, als man eine Probe dieses Johannisbeersaftes in ein Porzellangefäss goss und in dasselbe ein entsprechend grosses Stück Zinnblech eintauchte, war die Zinnlösung auffallend gering, wesentlich geringer als in einer Weinsäurelösung von ähnlicher Konzentration. Diese Beobachtung sollte von mir aufgeklärt werden. Herr Prof. Lehmann vermutete zunächst, es möchte in diesem Fall als störendes Moment bei der Zinnaufnahme die ausserordentlich starke Klebrigkeit und Dickflüssigkeit des Johannisbeersaftes anzuschuldigen sein. Die Klebrigkeit konnte möglicherweise die nor-

male Bewegung der Flüssigkeit in Folge kleiner Temperaturdifferenzen der einzelnen Schichten erschweren, sodass das Zinn zu lange mit den gleichen Säureteilchen, die sich allmählich sättigen, in Berührung bleibt.

Es schien natürlich möglich, dass auch noch andere Gründe mitwirkten, z. B. der Zuckergehalt der Flüssigkeit. In einem Vorversuch hatte Herr Prof. Lehmann gezeigt, dass Oxydationsmittel, (z. B. Nitrate) einer Säure zugesetzt, die Zinnlösung bedeutend begünstigen, ja noch bei vollkommenem Sauerstoffabschluss eine bedeutende Zinnlösung ermöglichen. Herr Glaser hat dies in einer grösseren Versuchsreihe mit quantitativen Resultaten ausführlich bewiesen. Es schien weiter möglich, dass der Zucker als Reduktionsmittel die Lösung des Zinns auch bei Luftzutritt erschwere. Auch andere Möglichkeiten waren denkbar; geprüft hat Herr Glaser keine, da er mit anderen Spezialfragen über Zinn zu sehr beschäftigt war.

Es wurde deshalb die weitere Verfolgung der Frage von Herrn Prof. Lehmann mir übertragen und mir folgender Versuchsplan von ihm vorgelegt.

2. Fragestellung.

Es soll eine käufliche Johannisbeersaftlösung auf ihren Säuregehalt durch Titrieren mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge untersucht werden. Es soll dann eine Weinsäurelösung von gleicher Acidität hergestellt werden und die Lösung des Zinns verglichen werden (unter im übrigen vollkommen gleichen Bedingungen) im

Fruchtsaft und in der gleichstark sauren Weinsäurelösung. Gleichzeitig sollte zur Prüfung der angedeuteten Hypothesen in einer dritten Probe der Weinsäure eine Zuckermenge zugesetzt werden, die ungefähr der Zuckermenge des Fruchtsaftes entspräche. Und schliesslich sollte auch noch versucht werden, durch geeignete Zusätze einer Weinsäurelösung mit und ohne Zuckergehalt eine Klebrigkeit und Zähigkeit zu verleihen, wie sie dem Fruchtsaft zukommt.

3. Materialien.

Der von mir als Typus eines Fruchtsafts untersuchte Johannisbeersaft zeigte für 100 ccm eine Acidität = 17 ccm Normal-Natronlauge. Es waren also im Liter 170 ccm Normalsäure vorhanden. Durch Lösung von 75 g Weinsäure in 1 l Wasser bereitete ich mir eine Normal-Weinsäurelösung und verdünnte in meinen Versuchen je 17 ccm derselben auf 100 ccm, einmal durch Zusatz von Wasser, oder von Wasser und Kapillärsyrup, oder von Wasser, Kapillärsyrup und Zucker.

Den Käpillärsyrup bezog ich von einer grossen Konservenfabrik als ungemein dickflüssige, farblose, wenig süsse, in der Kälte sehr zähe, in der Wärme leidlich flüssige Masse vom spezifischen Gewicht 1,4 bei 73°. Bei niedrigeren Temperaturen stiess die Bestimmung mit dem Aerometer auf Schwierigkeiten wegen der ausserordentlichen Klebrigkeit der Masse. So hatte ich also im Kapillärsyrup, der eine sehr stark

dextrinhaltige Zuckerlösung darstellt, einen zuckerhaltigen und gleichzeitig sehr viscösen Stoff. Starke Rohrzuckerlösungen allein sind zuckerreich, ohne viscös zu sein.

4. Methode der Zinnbestimmung.

Die Bestimmung des Zinngehaltes reiner Weinsäurelösungen führte ich nach dem Beispiel meines Vorgängers Glaser in der Weise aus, dass ich das Zinn mit Schwefelwasserstoff fällte, den Niederschlag abfiltrirte und, nachdem er genügend getrocknet war, gehörig glühte. Das so entstandene Produkt, das Zinnoxyd, wog ich und rechnete es auf Zinn um.

Diese Methode ergibt, wie ich mich im Anfang der Arbeit an einigen Vorversuchen überzeugte, zweifellos brauchbare Resultate, die hier folgen mögen:

Eine Zinnlösung von mir unbekannter Konzentration sollte auf ihren Zinngehalt untersucht werden. Nach Zufügen einiger ccm Salzsäure wurde ein Schwefelwasserstoffstrom in die Flüssigkeit eingeleitet, der darin sofort eine intensive Gelbfärbung erzeugte. Sie rührte von gefälltem Zinnsulfid her, das sich nach der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs als dicker, gelber Niederschlag allmählich am Boden des Gefässes absetzte. Der Niederschlag wurde sorgfältig abfiltrirt und samt dem Filter in einem vorher durch Glühen wasserfrei gemachten Porzellantiegel unter genügendem Sauerstoffzutritt solange geglüht, bis ein weisser Rückstand übrig blieb. Bei diesem Prozess entstand

Zinnoxyd, während der freigewordene Schwefel, mit Sauerstoff verbunden, sich als schweflige Säure verflüchtigte. Nun wurde das Gewicht des Zinnoxyds als 67 mg ermittelt. Man brauchte jetzt diesen Wert bloss mit 0,79 zu multiplizieren, um die in der ursprünglichen Lösung enthaltene Gewichtsmenge Zinn festzustellen, die als 52 mg bestimmt wurde. In Wahrheit betrug die Menge bloss 50 mg.

In derselben Weise wurde der Zinngehalt einer anderen Lösung ermittelt. Es ergab sich nach diesem Verfahren statt der wirklich vorhandenen 100 mg 101 mg Zinn. Beide Resultate sind um 1 resp. 2 mg grösser als die wirklichen Werte, vielleicht durch ungenügendes oder versäumtes Auswaschen der Filter, vielleicht durch zufällig von aussen erfolgte Verunreinigungen. Doch waren die Fehler so gering, dass sie für die aufgegebenen Untersuchungen ohne Bedeutung blieben.

Dieser Untersuchungsmethode bediente ich mich bei der Frage des Zinngehaltes in Flüssigkeiten, die nichts anderes als Weinsäure und Wasser enthielten.

Umständlich wird die Bestimmung, wenn organische Stoffe in grosser Menge vorhanden sind. Zunächst arbeitete ich nach der auch früher im hygienischen Institut angewendeten Methode, die mir viel Mühe machte. Die organische Substanz in 100 ccm Fruchtsaft wurde unter Zusatz von einigen ccm konzentrierter Schwefelsäure zur Trockne verdampft und zum Verkohlen gebracht. Die Kohle wurde fein verrieben und dann in einem Porzellantiegel so lange

geglüht, bis aus der ganzen Masse ein weisses Pulver entstanden war, das mit heisser verdünnter Salzsäure aufgenommen und filtriert wurde. Der im Filter gebliebene Rückstand wurde durch Glühen mit Soda und Salpeter geschmolzen, nach dem Erkalten wieder mit verdünnter Salzsäure behandelt und zum zweiten Male filtriert. Auch bei diesem Verfahren ergab sich ein Rückstand, der abermals geschmolzen und in derselben Weise wieder behandelt wurde, bis alles zur Auflösung gebracht war. Die Bestimmung des Zinns erfolgte nun nach der oben angegebenen Methode der Zinnbestimmungen in sauren Lösungen durch Fällen mit Schwefelwasserstoff u. s. w. Dieses relativ einfache Verfahren der Zinnbestimmung stiess jedoch manchmal auf enorme Schwierigkeiten, nämlich dann, wenn sich bei dem Veraschungsprozess eine Zinnverbindung (SnO_2?) gebildet hatte, die sich trotz aller Mühe durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und nachträgliches Ansäuern nicht in Lösung bringen liess. In weiteren Fällen versuchte ich auf Rat von Herrn Prof. Lehmann, das widerspenstige Residuum in Kalilauge zu lösen, ohne auf diesem Wege immer gute Resultate zu bekommen.

Da riet mir Herr Dr. Lang, Assistent am Institut, doch einmal die Kali-Schmelze im Silbertiegel zu versuchen, und dieser Vorschlag führte nun zu einer raschen Beseitigung aller Schwierigkeiten.

Der ganze Prozesss verlief nun folgendermassen: Die auf ihren Zinngehalt zu prüfende Substanz wird

verkohlt, zu einem weissen Pulver geglüht, das mit heisser verdünnter Salzsäure aufgenommen und filtriert wird. Das Filter wird durch häufiges Auswaschen mit heissem Wasser von der Salzsäure befreit, darauf verbrannt, geglüht und mit festem Kaliumhydrat in einen silbernen Tiegel gegeben, wo der Schmelzungsprozess bei mässiger Erwärmung innerhalb drei Minuten glatt vor sich geht. Nun vereinigte ich das in Wasser gelöste Schmelzungsprodukt mit dem vorher gewonnenen Filtrat, wobei ich keine Trübungen beobachtete, leitete Schwefelwasserstoff ein und bestimmte endlich wie oben die Menge des Zinns als Zinnoxyd.

Die Methode ist rasch und bequem ausführbar und sehr zu empfehlen. Zum Beweise der Genauigkeit teile ich eine meiner Übungsanalysen mit: Eine grössere Quantität Fruchtsaft wird mit 100 mg Zinn in salzsaurer Lösung vermischt. Nach sorgfältiger Glühung und gründlichem Auswaschen des Schwefelwasserstoffniederschlages fand ich darin wieder 127 mg Zinnoxyd = 100 mg Zinn.

5. Vorbereitung der Versuche und Resultate.

Zur Anstellung der Versuche bediente ich mich gleich grosser Becherglässer von ca. 200 ccm Volumen. Die Zinnplättchen, aus dünn gewalzter Zinnfolie gewonnen, waren darin so eingestellt, dass jedesmal gerade 100 qcm Oberfläche auf beiden Seiten zu-

sammen in die Lösungen eintauchten, während ihr freier Rand einige mm über den Flüssigkeitsspiegel herausragte. Was nun die Lösungen selbst anbetrifft, so ist ihre Zusammensetzung und Beschaffenheit ja schon oben angedeutet worden. Sie bestanden teils aus reinem käuflichen Johannisbeersaft, teils aus gleichstark sauren Weinsäurelösungen und schliesslich aus einem Gemisch von Kapillärsyrup und Weinsäurelösungen mit und ohne Zuckerzusatz. Alle Lösungen waren auf 100 ccm Volum gebracht und durch eifriges Umrühren gut gemischt, was bei der Dickflüssigkeit des Syrups nicht ohne Schwierigkeit zu erreichen war.

Im einzelnen hatten die aufgestellten Proben folgende Zusammensetzung:

1. 100 ccm Fruchtsaft von der Acidität 17
2. 17 ccm Norm.-Weins. + 83 ccm Wasser
3. 17 „ „ + 53 „ „ + 30 ccm Kap.-Syr.
4. 17 „ „ + 33 „ „ + 50 „ „
5. 17 „ „ + 23 „ „ + 60 „ „
6. 17 „ „ + 13 „ „ + 70 „ „
7. 17 „ „ + 83 „ Kapillärsyrup.
8. 17 „ „ + 30 „ „ + 20 g Rohrzucker + Wasser = 100 ccm.

Nach 8 Tage langem Stehen wurden die Zinnbleche aus den Lösungen herausgenommen und dieselben auf ihren Zinngehalt untersucht. Es ergaben sich dabei folgende Resultate, die ich der Übersicht halber in einer Tabelle zusammenfasse.

Tabelle, geordnet nach Konzentrationen des Syrups.

In 100 cm^3 Flüssigkeit,

bestehend aus:	finden sich n. 8 Tagen gelöst:
17 cm^3 Normal-Weinsäure + 83 cm^3 Wasser	86,9 mg Sn
17 cm^3 Norm.-Weins. + 53 cm^3 Wasser + 30 cm^3 Kapillärsyrup	47,4 mg Sn
17 cm^3 Normal-Weinsäure + 30 cm^3 Kapillärsyrup + 20 g Rohrzucker + Wasser	28,04 mg Sn
17 cm^3 Normal-Weinsäure + 50 cm^3 Kapillärsyrup + 33 cm^3 Wasser	6,7 mg Sn
17 cm^3 Normal-Weinsäure + 60 cm^3 Kapillärsyrup + 23 cm^3 Wasser	15,8 mg Sn
17 cm^3 Normal-Weinsäure + 13 cm^3 Wasser + 70 cm^3 Kapillärsyrup	7,9 mg Sn
17 cm^3 Normal-Weinsäure + 83 cm^3 Kapillärsyrup	6,3 mg Sn
100 cm^3 Johannisbeersaft	10,2 mg Sn

Aus den Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass käuflicher Johannisbeersaft viel weniger Zinn auflöst als Weinsäure von gleicher Acidität, anderer-

seits aber auch, dass die Löslichkeit des Zinns abnimmt ungefähr proportional der Konzentration des Syrups, was man auch so deuten könnte, dass die Viscosität einer Flüssigkeit der Zinnauflösung ein starkes Hemmnis entgegensetzt. Mischungen von Säure mit reichlich Kapillärsyrup lösen so wenig Zinn wie gleichsaurer Fruchtsaft. Es wird aber durch Versuch III auch gezeigt, dass die Zugabe von Zucker die Zinnlösung in erheblichem Masse stört. Es wären damit die Vermutungen Herrn Prof. Lehmanns vollständig bestätigt.

Allerdings muss ich zugeben, dass diese erste Versuchsreihe keinen Anspruch auf mathematische Genauigkeit erheben kann, einmal weil ich in die Untersuchungsmethode noch nicht ganz vollkommen eingeübt war, andererseits aber weil ich es versäumte, durch Kontrollanalysen die Resultate einer Nachprüfung zu unterziehen. Ich bin also geneigt, diesen Versuch nur als Orientierung anzusehen, auf Grund dessen ich dann eine neue Versuchsreihe ansetzte.

Die alte Versuchsanordnung war auch hier vollkommen gewahrt, nur wurden noch einige wichtige Versuchsreihen hinzugefügt. Auch die Einstellung der Zinnplättchen war ebenso wie bei den ersten Versuchen erfolgt, sodass sie jedesmal mit einer Gesamtoberfläche von 100 qcm eintauchten und mit ihrem freien Rande sich ein wenig über das Niveau erhoben. Die Lösungen waren sehr gut gemischt und genau auf je 100 cm^3 Volumen gebracht.

Es waren folgende Proben aufgestellt:

I. 100 cm³ Fruchtsaft von der Acidität 17.
II. 17 cm³ Norm.-Weins. + 83 cm³ Wasser
III. 17 „ „ + 30 „ Kap.-Syr. + 53 cm³ Wass.
IV. 17 „ „ + 50 „ „ + 33 „ „
V. 17 „ „ + 60 „ „ + 23 „ „
VI. 17 „ „ + 70 „ „ + 13 „ „
VII. 17 „ „ + 83 „ „
VIII. 17 „ „ + 30 „ „ + 20 g Rohrzucker + Wasser = 100 cm³.
IX. 17 „ „ + 30 g gelösten Rohrzucker + Wasser = 100 „
X. 17 „ „ = 20% ige Gelatinelös. = 100 „
XI. 17 „ „ = 2% iger Agar = 100 „

Die Lösungen von 30 g Zucker sind nicht viscös, mit 30 ccm Kapillärsyrup schwach viscös, von 50 ccm ab stark viscös, etwa wie Fruchtsaft. Die Gelatine und der Agar waren fest erstarrt; die Zinnstücke wurden eingeführt, ehe die Erstarrung eintrat.

Nach 8 Tagen wurden die Zinnstückchen herausgenommen und inspiziert; es zeigten sich folgende Veränderungen:

Probe I. Das Zinnstückchen war nur wenig am Niveau angegriffen, statt des Glanzes zeigte es eine zarte, hauchförmige Trübung.

Probe II. Matte Trübung des Zinnplättchens vom Niveau ab, von vielen glänzenden Flecken unterbrochen; am stärksten am Niveau angegriffen. Da-

selbst ist ein weisser Streifen sichtbar; das Zinn ist bis zur Hälfte durchgefressen.

Probe III. Das Zinnblech ist besonders stark am Flüssigkeitsspiegel angegriffen; es verläuft hier ein mattgrauer Streifen, der sich allmählich nach abwärts verliert, sodass der unterste Teil die geringsten Veränderungen aufweist.

Probe IV. Der in die Flüssigkeit eingetauchte Teil des Zinnstückchens erscheint matt, am meisten ein $^1/_4$ cm breiter Streifen vom Rande der Flüssigkeitszone an.

Probe V. Das Zinnplättchen ist etwas schwächer angegriffen als das vorherige, doch zeigt sich an der Stelle des Flüssigkeitsniveaus ein deutlich weissgrauer Streifen. Der übrige Teil ist blank, besonders nach dem Grund hin.

Probe VI. Die Wirkuug der Flüssigkeit auf das Zinnplättchen ist bloss am Niveau in Form eines feinen weissgrauen Streifens sichtbar.

Probe VII. Das Zinnplättchen erscheint fast ganz blank, auch nicht am Flüssigkeitsspiegel verändert.

Probe VIII. Die Veränderung des Zinnblechs ist besonders am Flüssigkeitsniveau ausgeprägt. Hier zieht sich ringsherum ein $^1/_4$ cm breiter schwarzgrauer Streifen, an den ein 1 mm breiter weissgrauer Streifen grenzt.

Probe IX. Das Zinnblech zeigt an der Stelle des Flüssigkeitsniveaus die stärkste Veränderung;

hier ist es schwarzgrau verfärbt, die übrige Fläche ist ziemlich blank.

Probe X. Das Zinnplättchen hat am Niveau nur minimale Veränderungen eingegangen.

Probe XI. Die Besichtigung des Zinnstückchens ergibt eine matte Trübung, insbesondere am Flüssigkeitsniveau, mit einzelnen, noch etwas glänzenden Flächen; an der Flüssigkeitszone ist es in ausgedehnter Weise durchgefressen.

Ich gebe nun in Folgendem die Resultate der quantitativen Zinnbestimmung in den 11 Proben, die sämtlich doppelt angesetzt sind. Die Übereinstimmung der Resultate der zugehörigen Lösungen ist der beste Beweis für die Richtigkeit der Methode sowie für die Gewissenhaftigkeit und Exaktheit der Untersuchung. Es darf nicht weiter Wunder nehmen, dass die Übereinstimmung sich in Grenzen bis zu 4 mg bewegt, da es ungemein schwierig war, gerade 100 qcm der Zinnplättchen in die Lösungen eintauchen zu lassen, da ja bei der geringsten Erschütterung und einem notwendig werdenden Transporte kleine Verschiebungen eintreten mussten, sodass dadurch den Flüssigkeiten vielleicht eine etwas grössere oder geringere Angriffsfläche geboten wurde.

Es mögen hier die Resultate folgen, die zur besseren Übersicht in einer Tabelle angeordnet sind.

In 100 ccm Flüssigkeit, bestehend aus:	finden sich nach 8 Tagen gelöst:		
	Analyse A.	Analyse B.	Mittelwerte
17 cm^3 Normalweins. + 83 cm^3 Wasser	99,8 mg Sn	104,5 mg Sn	102,1 mg Sn
17 cm^3 Normalweins. + 30% zuckerhaltiges Wasser	55 mg Sn	51,9 mg Sn	53,4 mg Sn
17 cm^3 Normalweins. + 30 cm^3 Kapillärsyrup + 53 cm^3 Wasser	51,09 mg Sn	48,7 mg Sn	49,9 mg Sn
17 cm^3 Normalweins. + 30 cm^3 Kapillärsyrup + 20% zuckerhaltiges Wasser	30,6 mg Sn	30,6 mg Sn	30,6 mg Sn
17 cm^3 Normalweins. + 50 cm^3 Kapillärsyrup + 33 cm^3 Wasser	37,7 mg Sn	36,9 mg Sn	37,3 mg Sn
17 cm^3 Normalweins. + 60 cm^3 Kapillärsyrup + 23 cm^3 Wasser	26,7 mg Sn	28,2 mg Sn	27,4 mg Sn
17 cm^3 Normalweins. + 70 cm^3 Kapillärsyrup + 13 cm^3 Wasser	18,8 mg Sn	17,2 mg Sn	18 mg Sn
17 cm^3 Normalweins. + 83 cm^3 Kapillärsyrup	5,5 mg Sn	7,8 mg Sn	6,6 mg Sn
100 cm^3 Johannisbeersaft	11,7 mg Sn	9,4 mg Sn	10,5 mg Sn
17 cm^3 Normalweins. + 20% Gelatinelösung	16,5 mg Sn	15,7 mg Sn	16,1 mg Sn
17 cm^3 Normalweins. + 2% Agar	113,9 mg Sn	110,04 mg Sn	111,9 mg Sn

Dieses Resultat ist sehr auffallend, ja es befremdet und überrascht uns direkt in gewissem Sinne.

Die Ergebnisse der ersten 8 Proben entsprechen einigermassen unseren Erwartungen und lassen sich recht gut in unsere schon früher aufgestellte Hypothese einfügen. Sie beweisen, dass die Löslichkeit des Zinns ungefähr in demselben Masse abnimmt als die Konzentration des Kapillärsyrups steigt, und dafür konnte ja die zunehmende Viscosität im Verein mit dem Steigen des Zuckergehaltes anzuschuldigen sein. Allerdings ist es schon ein wenig auffallend, dass Lösungen, die blos aus Weinsäure und zuckerhaltigem Wasser bestehen, und die durchaus nicht viscös sind, die Zinnlöslichkeit auf fast die Hälfte reduzieren im Vergleich zu den gleichstark sauren Weinsäurelösungen ohne Zuckerzusatz.

Wie aber soll man es sich erklären, wenn eine Probe, die ausser Weinsäure nur Agar enthält und infolgedessen zu einer gallertigen Masse erstarrt war, wo also eine molekulare Verschiebung der einzelnen Teile völlig ausgeschlossen war, eine Zinnmenge zur Auflösung bringt, die sogar diejenige gleich stark saurer Weinsäurelösungen übertrifft?

Die Richtigkeit der Untersuchung ist nicht anzuzweifeln, da ja die Kontrollprobe dasselbe Ergebnis liefert.

Hier gibt es nur eine Erklärung: Unsere Hypothese kann nicht ganz richtig sein. Dieses eine Resultat beweist uns zur Genüge, dass die Viscosität

kein Hindernis für die Zinnlösung sein kann. Der Zuckergehalt einer Lösung allein ist bestimmend für die Menge des aufzulösenden Zinns, indem er einen entschieden hemmenden Einfluss in dieser Beziehung (infolge seiner reduzierenden Eigenschaften?) ausübt. Diese Annahme steht auch mit allen anderen Versuchen in keinem Widerspruch.

Es geht also hieraus hervor, dass für die Hemmung der Zinnauflösung in gezuckerten Fruchtsäften keine physikalischen, sondern nur chemische Faktoren massgebend sind, dass die Vorgänge, die sich hierbei abspielen, nichts gemein haben mit dem, was der Physiker als negative Katalyse bezeichnet. Wir möchten demgemäss auch den niedrigen Zinngehalt des Fruchtsaftes auf die Anwesenheit grösserer Zuckermengen beziehen.

Das Verhalten der Gelatine bedarf noch der Aufklärung, denn ich bin nicht in der Lage, hierfür eine absolut zutreffende Erklärung abzugeben; ich kann nur vermuten, dass die Gelatine irgend welche die Zinnauflösung hindernde Stoffe enthält.

II. Teil.

Einfluss einer schützenden, oberflächlichen Fettschicht auf die Zinnlösung.

Als zweite auffallende Tatsache hatte Herr Glaser gefunden, dass auch saure Heringskonserven in Wein-

sauce beim Stehen an der Luft nur unbedeutend an Zinngehalt zunahmen.

Herrn Professor Lehmann war aufgefallen, dass solche Konserven ziemlich fettreich sind, und er hatte Herrn Glaser veranlasst, einmal zu prüfen, ob vielleicht der Fettgehalt der Flüssigkeit ausreicht, um durch Bildung einer schützenden Decke über dem Zinn das Zinn vor der Lösung durch die gemeinsame Wirkung von Säure und Luftsauerstoff zu schützen.

Zur Prüfung dieser Idee hatte Herr Glaser Zinnplatten dünner oder dicker mit Fett bestrichen und dieselben in Weinsäurelösungen eingehängt. Es zeigte sich, wie Herr Prof. Lehmannn erwartet hatte, ein sehr bedeutender Unterschied in der Zinnlösung bei dem gefetteten und ungefetteten Blech. Da aber nun doch die Bleche, die Fleischkonserven enthalten, nicht eigentlich als gefettet bezeichnet werden können, so vermutete Herr Professor Lehmann, dass noch auf einem anderen Wege das Fett eine Wirkung gegen die Zinnlösung entfalten könnte und zwar dadurch, dass es eine schützende Decke auf der Oberfläche der Konserve bildet und den Sauerstoff der Luft ganz abhält.

Ich wurde nun beauftragt, diesen leicht zu prüfenden Gedanken experimentell zu verfolgen, indem ich Zinnbleche vollständig in Weinsäure eintauchen liess, dass sogar die Weinsäure etwas darüber stand und nun in einigen der Gläser eine Decke von geschmolzenem Hammeltalg, in anderen von Öl über

die Säure schichtete. Bei einer letzten Reihe von Proben blieb jeder Fettzusatz weg; dieselben dienten als Kontrolle.

Im einzelnen verfuhr ich so:

Zinnplättchen von auf beiden Seiten zusammen 100 qcm Oberfläche wurden 8 Tage lang der Wirkung einer Flüssigkeit ausgesetzt, die aus 20 ccm Normalweinsäure und 80 ccm Wasser bestand. Die Zinnplättchen wurden darin vollständig untergetaucht. Die Überschichtung machte ich:

a) mit einer dicken Öldecke,
b) mit einer einige mm dünneren Öldecke,
c) mit einer Decke von Hammelfett,
d) zur Kontrolle blieb jede Schicht weg.

Jeder Versuch wurde zur Kontrolle gleichzeitig doppelt angesetzt.

Nach 8 Tagen wurden die Zinnplättchen herausgenommen und inspiziert. Sie zeigten sich im allgemeinen sehr wenig verändert, nur war statt ihres silberblanken Spiegels jetzt ein feiner grauer Überzug zu sehen. Bloss die Bleche in den nicht mit Fett bedeckten Gläsern waren stärker angegriffen. Bevor man zur Untersuchung schritt, wurden die auf der Flüssigkeit lagernden Schichten von Öl und Fett durch Äther extrahiert und mittels eines Scheidetrichters die Mischung getrennt.

Die nun erfolgte Untersuchung auf Zinn ergab folgende Resultate:

Die offen stehenden d. h. der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffs ausgesetzten Lösungen ergaben einen Zinngehalt von 33,2 bezw. 34 mg, während sich in den mit Öl- oder Fettschichten bedeckten Lösungen ohne Unterschied unwägbare, minimale Mengen von Zinn vorfanden; es wurde beim Einleiten von Schwefelwasserstoff darin kaum eine Andeutung eines Farbenumschlages erzielt.

Es wird also hierdurch unsere Vermutung aufs deutlichste bestätigt, dass ein die Luft abschliessender Fettüberzug, sei er auch noch so dünn, ein sehr starkes Hindernis für die Zinnauflösung bildet, und die Tatsache der geringeren Zinnauflösung in Fett enthaltenden Konservenbüchsen findet hierdurch ihre Erklärung. Teils ist es das den Wandungen der Büchsen anliegende Fett, das, wie Glaser zeigte, eine Schutzwirkung besitzt, teils ist es die oberflächliche Fettschicht, wie ich nachgewiesen habe.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Lehmann für die Überweisung der Arbeit und die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung, sowie für die Übernahme des Referates meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Dr. Lang danke ich für seine Hülfe bei der Anstellung der Versuche.

Lebenslauf.

Ich, Isidor Lilienstein, preussischer Staatsangehörigkeit, bin geboren am 13. September 1882 zu Grävenwiesbach, Kreis Usingen, als Sohn des Kaufmanns Siegmund Lilienstein in Usingen. Nach Besuch der Elementar- und Realschule dieses Ortes, des Kaiser-Friedrichs-Gymnasiums zu Frankfurt a. M. und des Gymnasiums zu Homburg v. d. H. erwarb ich mir dort zu Ostern 1901 das Reifezeugnis und bezog im April 1901 die Universität zu Würzburg, um Medizin zu studieren. Nach einem Studium von 4 Semestern bestand ich dort im März 1903 die ärztliche Vorprüfung. Sommer-Semester 1903 bezog ich die Universität zu Berlin, von welcher ich nach 3 semestrigem Aufenthalt nach Würzburg zurückkehrte, um daselbst den Rest der Studienzeit zu verbringen. Der ärztlichen Staatsprüfung unterzog ich mich ebenfalls in Würzburg.

Vorstehende Dissertation habe ich unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Lehmann in Würzburg verfasst.